

# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

WIPO

PCT

## PCT

### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT



(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0050/049509	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/08265	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 29/10/1999	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 04/11/1998
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK D21H21/02		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.  
  
☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).  
  
 Diese Anlagen umfassen insgesamt 5 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☒ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags  21/02/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts  08.01.01
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:   Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter  Nestby, K  Tel. Nr. +49 89 2399 8625 

**I. Grundlage des Berichts**

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

**Beschreibung, Seiten:**

1,3-19                      ursprüngliche Fassung

2,2a                      eingegangen am                      07/09/2000    mit Schreiben vom                      06/09/2000

**Patentansprüche, Nr.:**

1-7                      eingegangen am                      07/09/2000    mit Schreiben vom                      06/09/2000

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung,                      Seiten:
- ☐ Ansprüche,                      Nr.:

☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

*(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).*

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

**V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-7
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-7
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-7
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen  
**siehe Beiblatt**

**VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung**

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist:  
**siehe Beiblatt**

**Zu Punkt V**

Begründete Feststellung nach Regel 66.2(a)(ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Die Erfindung betrifft modifizierte kationische Polymere (Ansprüche 1-3), Verfahren zu ihrer Herstellung (Ansprüche 4-6), samt ihrer Verwendung als Fixiermittel für Störstoffe enthaltende Papierstoffe (Anspruch 7).
2. Das Dokument JP-A-10 035090 (erhältlich als Zusammenfassung und Übersetzung in Englisch) offenbart kationische Polymere, erhältlich durch Umsetzung von wasserlöslichen, NH-Gruppen enthaltenden polymeren Verbindungen, d. h. Acrylamiden und/oder Acrylaten mit quaternären Ammoniumgruppen, mit gegenüber NH-Gruppen mindestens bifunktionellen Verbindungen (der angegebenen Formel), die einen 1-8 C-Atome aufweisenden Alkyl- oder Allylrest und als funktionelle Gruppe ein Halogenatom enthalten. Die Umsetzungsprodukte werden zur Wasserfestausrüstung von Tintenstrahlpapieren verwendet.

Der Gegenstand der unabhängigen Ansprüche 1, 4 unterscheidet sich von den Polymeren der JP-A-10 035090 im wesentlichen dadurch, daß sie als Komponente (a) andere polymere Verbindungen einkondensiert enthalten.

Aus der US-A-5 536 370 (der Anmelderin) sind Kondensationsprodukte aus Polyalkylenpolyaminen bekannt, die bei der Papierherstellung als Fixiermittel für lösliche Störstoffe verwendet werden. Die in dieser Druckschrift beschriebenen bifunktionellen Vernetzer umfassen keine mindestens 8 C-Atome aufweisenden Alkyl- oder Alkenylreste.

Der Gegenstand der Ansprüche 1 bis 7 ist somit neu (Artikel 33 (2) PCT).

3. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Polymere zur Verfügung zu stellen, die bei der Papierherstellung als Fixiermittel wirksam sind.

Die in den Ansprüchen 1 bis 7 der vorliegenden Anmeldung für diese Aufgabe

vorgeschlagene Lösung beruht aus den folgenden Gründen auf einer erfinderischen Tätigkeit (Artikel 33(3) PCT):

Die Beispiele der vorliegenden Anmeldung zeigen in glaubhafter Weise, daß die gestellte Aufgabe gelöst wird, und zwar sind die erfindungsgemäßen Polymere als Fixiermittel wirksamer als die in US-A-5 536 370 beschriebenen Produkte.

Die Lösung der Aufgabe gemäß Kennzeichen der Ansprüche 1, 4 wird durch den Stand der Technik des Recherchenberichts nicht nahegelegt.

**Zu Punkt VII**

Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

4. Die Beschreibung, d. h. Seiten 2, 8, 12, steht nicht, wie in Regel 5.1 a) iii) PCT vorgeschrieben, in Einklang mit den geänderten Ansprüchen.

Glycidylether enthalten 1 bis 18, vorzugsweise 4 bis 12 Kohlenstoffatome in der Alkylgruppe. Bevorzugt ist der Einsatz von Butylglycidylether als Modifizierungsmittel.

← Einschieb Seite 2a →

- 5 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Polymere zur Verfügung zu stellen, die bei der Papierherstellung als Fixiermittel wirksam sind.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit modifizierten kationischen Polymeren, die erhältlich sind durch Umsetzung von

(a) wasserlöslichen, NH-Gruppen enthaltenden polymeren Verbindungen/ mit

- 15 (b) gegenüber NH-Gruppen mindestens bifunktionellen Verbindungen, die wenigstens einen mindestens 8 C-Atome aufweisenden Alkyl- oder Alkenylrest und als funktionelle Gruppe eine Halogenhydrin-, Epoxid-, Carboxyl-, Chloroformiat- oder Isocyanatgruppe oder ein Halogenatom enthalten.

20

Gegenstand der Erfindung ist außerdem ein Verfahren zur Herstellung der modifizierten kationischen Polymeren durch Umsetzung von

25 (a) wasserlöslichen, NH-Gruppen enthaltenden polymeren Verbindungen/ mit

- (b) gegenüber NH-Gruppen mindestens bifunktionellen Verbindungen, die wenigstens einen mindestens 8 C-Atome aufweisenden Alkyl- oder Alkenylrest und als funktionelle Gruppe eine Halogenhydrin-, Epoxid-, Carboxyl-, Chloroformiat- oder Isocyanatgruppe oder eine Halogenatom haben.

30

Bei den Verbindungen der Gruppe (a) handelt es sich im Wesentlichen um wasserlösliche Amino- und/oder Ammoniumgruppen enthaltende Polymere. Ein Beispiel für solche Polymere sind Polyalkylenpolyamine wie Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin, 3-(2-Aminoethyl)aminopropylamin, 2-(Diethylamino)ethylamin, 3-(Dimethylamino)propylamin, Dimethyldipropylentriamin, 4-Aminoethyloctan-1,8-diamin, 3-(Diethylamino)propylamin, N,N-Diethyl-1,4-pentandiamin, Dipropylentriamin, Bis(hexamethylen)triamin, N,N-Bis(amino- propyl)methylamin, N,N-Bis(aminopropyl)ethylamin, N,N-Bis(aminopropyl)hexylamin, N,N-Bis(aminopropyl)octylamin, N,N-Dimethyldipropylentriamin, N,N-Bis(3-dimethylaminopropyl)amin, N-(Amino- ethyl)butylendiamin, N-(Aminopropyl)butylendiamin, Bis(amino- propyl)butylendiamin und Polyethylenimine. Bevorzugt eingesetzte Polyalkylenpolyamine sind Polyethylenimine, die beispielsweise

35

40

45

Aus der JP-A-10-035090 sind Polymere bekannt, die erhältlich sind durch Umsetzung von wasserlöslichen, NH-Gruppen enthaltenden Polymeren Verbindungen, die Carboxylgruppen und/oder Säureanhydridgruppen, Aminogruppen enthaltende Monomere und/oder quaternäre Ammoniumsalzgruppen enthaltende Monomere einpolymerisiert enthalten mit Vernetzern, die zwei oder mehrere Oxazolinyl- und/oder Oxazodinylngruppen enthalten. die Umsetzungsprodukte werden zur Wasserfestausrüstung von Inkjetpapieren verwendet.

## Patentansprüche

1. Modifizierte kationische Polymere, dadurch gekennzeichnet,  
5 daß sie erhältlich sind durch Umsetzung von

(a) wasserlöslichen, NH-Gruppen enthaltenden polymeren  
Verbindungen mit

 $\sqrt{\leftarrow \rightarrow}$ 

- 10 (b) gegenüber NH-Gruppen mindestens bifunktionellen Verbindungen, die wenigstens einen mindestens 8 C-Atome aufweisenden Alkyl- oder Alkenylrest und als funktionelle Gruppe eine Halogenhydrin-, Epoxid-, Carboxyl-, Chloroformiat- oder Isocyanatgruppe oder ein Halogenatom enthalten.

~~2. Modifizierte kationische Polymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die NH-Gruppen enthaltenden Verbindungen~~  
20 ~~(a) ausgewählt sind aus der Gruppe der Polyalkylenpolyamine, Polyamidoamine, mit Ethylenimin gepfropften Polyamidoamine und Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren~~

- ~~3.~~ 3. Modifizierte kationische Polymere nach Anspruch 1 ~~oder 2~~,  
dadurch gekennzeichnet, daß die NH-Gruppen enthaltenden  
25 Verbindungen (a) Molmassen von mindestens 1000 g/mol haben.

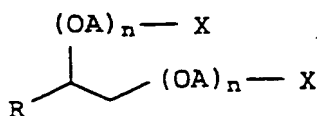
~~3.~~ 3. Modifizierte kationische Polymere nach einem der Ansprüche 1  
bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man

 $\sqrt{\text{oder 2}}$ 

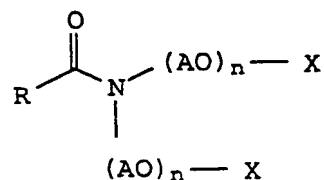
- 30 (a) Polyethylenimine, Polyamidoamine, mit Ethylenimin gepfropfte Polyamidoamine, Vinylamineinheiten enthaltende Polymerisate oder deren Mischungen mit

(b) mindestens einer Verbindung der Formel

35



oder



40

(IV)

(V)

45



umsetzt, in der R = C<sub>8</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkyl oder Alkenylrest, A = C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylengruppe, n = 0 - 50 und X = Halogenhydrin-, Epoxid-, Carboxyl-, Chloroformiat- oder Isocyanatgruppe oder ein Halogenatom bedeuten.

5 ~~4~~

Verfahren zur Herstellung der modifizierten kationischen Polymeren nach einem der Ansprüche 1 bis ~~4~~, dadurch gekennzeichnet, daß man [3]

10 (a) wasserlösliche, NH-Gruppen enthaltenden polymeren Verbindungen mit [← fl. S. 20 →]

15 (b) gegenüber NH-Gruppen mindestens bifunktionellen Verbindungen, die wenigstens einen mindestens 8 C-Atome aufweisenden Alkyl- oder Alkenylrest und als funktionelle Gruppe eine Halogenhydrin-, Epoxid-, Carboxyl-, Chloroformiat- oder Isocyanatgruppe oder ein Halogenatom haben.

20 ~~5~~

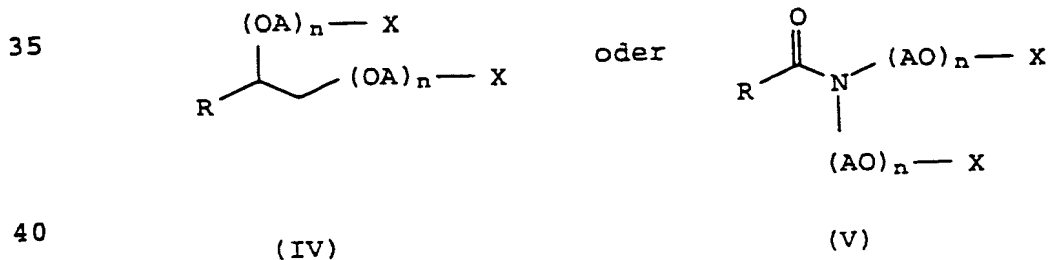
Verfahren nach Anspruch ~~4~~, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung der Verbindungen (a) und (b) in wäßriger Lösung bei Temperaturen von 20 bis 100°C unter Bildung wäßriger Lösungen oder Dispersionen durchführt. [4]

25 ~~6~~

Verfahren nach Anspruch ~~4~~ oder ~~5~~, dadurch gekennzeichnet, daß man

30 a) NH-Gruppen enthaltende Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der Polyalkylenpolyamine, Polyamidoamine, mit Ethylenimin gepfropften Polyamidoamine und Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren mit

(b) mindestens einer Verbindung der Formel



umsetzt, in der R = C<sub>8</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkyl oder Alkenylrest, A = C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylengruppe, n = 0 - 50 und X = Halogenhydrin-, Epoxid-, Carboxyl-, Chloroformiat- oder Isocyanatgruppe oder ein Halogenatom bedeuten.

45

7  
8.

Verwendung der kationisch modifizierten Polymeren nach den Ansprüchen 1 bis 4 als Fixiermittel für Störstoffe enthaltende Papierstoffe bei der Papierherstellung.

3

5

10

15

20

25

30

35

40

45

# PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

## NOTIFICATION CONCERNING SUBMISSION OR TRANSMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT  
D-67056 Ludwigshafen  
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year) 16 December 1999 (16.12.99)	<b>IMPORTANT NOTIFICATION</b>
Applicant's or agent's file reference 0050/049509	
International application No. PCT/EP99/08265	International filing date (day/month/year) 29 October 1999 (29.10.99)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 04 November 1998 (04.11.98)
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al	

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An **asterisk(\*)** appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The **letters "NR"** appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
04 Nove 1998 (04.11.98)	198 50 817.4 ✓	DE	07 Dece 1999 (07.12.99)

<p>The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland</p> <p>Facsimile No. (41-22) 740.14.35</p>	<p>Authorized officer N. Wagner</p> <p>Telephone No. (41-22) 338.83.38</p> <p><i>N. Wagner</i></p>
---	--

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE  
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL  
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

To:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT  
D-67056 Ludwigshafen  
ALLEMAGNEPatente, Marken u. Lizenzen  
19. MAI 2000

AST

Date of mailing (day/month/year) 11 May 2000 (11.05.00)		
Applicant's or agent's file reference 0050/049509		IMPORTANT NOTICE
International application No. PCT/EP99/08265	International filing date (day/month/year) 29 October 1999 (29.10.99)	Priority date (day/month/year) 04 November 1998 (04.11.98) ✓
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al		

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:

JP, US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:

CA, EP

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 11 May 2000 (11.05.00) under No. WO 00/26468

## REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

## REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer  J. Zahra
Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Telephone No. (41-22) 338.83.38

K

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern Application No  
PCT/EP 99/08265

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 D21H21/02 D21H17/45 D21H17/54 C08F8/00 C08G73/02  
C08J3/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 D21H C08F C08G C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 06, 30 April 1998 (1998-04-30) & JP 10 035090 A (SANYO CHEM IND LTD), 10 February 1998 (1998-02-10) abstract & DATABASE WPI Section Ch, Week 199816 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A89, AN 1998-173796	1
A	US 5 536 370 A (SCHERR GUENTER ET AL) 16 July 1996 (1996-07-16) cited in the application the whole document ----- -/-	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 January 2000

Date of mailing of the international search report

17/01/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Nestby, K

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No.

PCT/EP 99/08265

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 97 25367 A (DYLLICK BRENZINGER RAINER ; BASF AG (DE); HETTICHE ALBERT (DE); KANT) 17 July 1997 (1997-07-17) the whole document ----	1-8
P,A	DE 197 19 059 A (BASF AG) 12 November 1998 (1998-11-12) cited in the application the whole document ----	1-8
A	US 5 693 675 A (HOLMES-FARLEY STEPHEN RANDALL ET AL) 2 December 1997 (1997-12-02) the whole document ----	1-7
A	US 5 324 787 A (PINSCHMIDT JR ROBERT K ET AL) 28 June 1994 (1994-06-28) cited in the application -----	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Interr. Publication No

PCT/EP 99/08265

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 10035090	A	10-02-1998	NONE	
US 5536370	A	16-07-1996	DE 4240110 A AT 169046 T CA 2150112 A DE 59308829 D WO 9412560 A EP 0670858 A ES 2119147 T FI 952583 A JP 8503512 T	01-06-1994 15-08-1998 09-06-1994 03-09-1998 09-06-1994 13-09-1995 01-10-1998 26-05-1995 16-04-1996
WO 9725367	A	17-07-1997	DE 19600366 A DE 19621300 A AT 186932 T AU 711553 B AU 1309497 A BR 9706970 A CA 2240466 A CN 1212713 A DE 59700753 D EP 0873371 A NO 983128 A NZ 325851 A	10-07-1997 04-12-1997 15-12-1999 14-10-1999 01-08-1997 06-04-1999 17-07-1997 31-03-1999 30-12-1999 28-10-1998 07-09-1998 29-06-1999
DE 19719059	A	12-11-1998	AU 7648198 A WO 9850630 A	27-11-1998 12-11-1998
US 5693675	A	02-12-1997	US 5929184 A AT 184027 T AU 698752 B AU 2699095 A CA 2191478 A CN 1150435 A DE 69511861 D EP 0764174 A EP 0909768 A JP 10501842 T NZ 288076 A WO 9534585 A US 5917007 A US 5969090 A US 5981693 A US 5679717 A US 5618530 A US 5607669 A US 5703188 A US 5900475 A US 5919832 A US 5840766 A	27-07-1999 15-09-1999 05-11-1998 05-01-1996 21-12-1995 21-05-1997 07-10-1999 26-03-1997 21-04-1999 17-02-1998 26-08-1998 21-12-1995 29-06-1999 19-10-1999 09-11-1999 21-10-1997 08-04-1997 04-03-1997 30-12-1997 04-05-1999 06-07-1999 24-11-1998
US 5324787	A	28-06-1994	DE 4339193 A JP 6206927 A	19-05-1994 26-07-1994

## PCT

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 0050/049509	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP99/08265	International filing date (day/month/year) 29 October 1999 (29.10.99)	Priority date (day/month/year) 04 November 1998 (04.11.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC D21H 21/02		
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.

☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 5 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☒ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

RECEIVED  
JUL 11 2001  
TC 1700

Date of submission of the demand 21 February 2000 (21.02.00)	Date of completion of this report 08 January 2001 (08.01.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP99/08265

## I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.):

- ☒ the international application as originally filed.
- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_, as originally filed,  
pages 1,3-19, filed with the demand,  
pages 2,2a, filed with the letter of 06 September 2000 (06.09.2000),  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_, as originally filed,  
Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
Nos. 1-7, filed with the letter of 06 September 2000 (06.09.2000),  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_, as originally filed,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

RECEIVED  
JUN 11 2001  
TCT

RECEIVED  
JUN 11 2001  
TCT

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 99/08265

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

## 1. Statement

Novelty (N)	Claims	<u>TC 1-7</u>	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	<u>1-7</u>	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	<u>1-7</u>	YES
	Claims		NO

## 2. Citations and explanations

1. The invention relates to modified cationic polymers (Claims 1-3), methods for the preparation thereof (Claims 4-6) and their use as fixing agents for paper stock containing impurities (Claim 7).
2. JP-A-10 035 090 (available in the form of an abstract and English translation) discloses cationic polymers obtainable by reacting water-soluble polymer compounds containing NH groups (i.e. acrylamides and/or acrylates with quaternary ammonium groups) with compounds (of the specified formula) that are at least bifunctional in relation to NH groups and contain an alkyl or allyl radical with 1 to 8 carbon atoms and a halogen atom as a functional group. The reaction products are used for the waterproofing of ink-jet paper.

The subject matter of independent Claims 1 and 4 differs from the polymers according to JP-A-10 035 090 essentially in that they contain other polymer compounds in condensed form as component (a).

US-A-5 536 370 (filed by the applicant) discloses condensates of polyalkylene polyamines used as fixing agents for soluble impurities in papermaking processes.

The bifunctional crosslinking agents described in the said document do not include alkyl or alkenyl radicals with at least 1 to 8 carbon atoms.

The subject matter of Claims 1-7 is therefore novel (PCT Article 33(2)).

3. The problem addressed by the invention is that of providing new polymers that can be used as fixing agents in papermaking processes.

The solution proposed in Claims 1-7 involves an inventive step (PCT Article 33(3)) for the following reasons:

The examples given in the application plausibly demonstrate that the problem addressed is solved because the claimed polymers are shown to be more effective as fixing agents than the products described in US-A-5 536 370.

The solution according to the characterising parts of Claims 1 and 4 is not suggested by the prior art cited in the search report.

RECEIVED  
JUL 11 2001  
TC 17

## VII. Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

The description (pages 2, 8 and 12) is not consistent with the amended claims (PCT Rule 5.1(a)(iii)).

RECEIVED

JUL 11 2001

TC 1700

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT  
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0050/049509/Ks	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 99/ 08265	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 29/10/1999	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 04/11/1998
Anmelder  BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der **Bezeichnung der Erfindung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der **Zusammenfassung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. \_\_\_\_\_

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☒ keine der Abb.

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 D21H21/02 D21H17/45 D21H17/54 C08F8/00 C08G73/02  
C08J3/24

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 D21H C08F C08G C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 06, 30. April 1998 (1998-04-30) & JP 10 035090 A (SANYO CHEM IND LTD), 10. Februar 1998 (1998-02-10) Zusammenfassung & DATABASE WPI Section Ch, Week 199816 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A89, AN 1998-173796 ---	1
A	US 5 536 370 A (SCHERR GUENTER ET AL) 16. Juli 1996 (1996-07-16) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument --- -/--	1-8



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. Januar 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

17/01/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Nestby, K

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 97 25367 A (DYLLICK BRENZINGER RAINER ;BASF AG (DE); HETTICHE ALBERT (DE); KANT) 17. Juli 1997 (1997-07-17) das ganze Dokument ----	1-8
P,A	DE 197 19 059 A (BASF AG) 12. November 1998 (1998-11-12) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ----	1-8
A	US 5 693 675 A (HOLMES-FARLEY STEPHEN RANDALL ET AL) 2. Dezember 1997 (1997-12-02) das ganze Dokument ----	1-7
A	US 5 324 787 A (PINSCHMIDT JR ROBERT K ET AL) 28. Juni 1994 (1994-06-28) in der Anmeldung erwähnt -----	

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 10035090	A	10-02-1998	KEINE	
US 5536370	A	16-07-1996	DE 4240110 A	01-06-1994
			AT 169046 T	15-08-1998
			CA 2150112 A	09-06-1994
			DE 59308829 D	03-09-1998
			WO 9412560 A	09-06-1994
			EP 0670858 A	13-09-1995
			ES 2119147 T	01-10-1998
			FI 952583 A	26-05-1995
			JP 8503512 T	16-04-1996
WO 9725367	A	17-07-1997	DE 19600366 A	10-07-1997
			DE 19621300 A	04-12-1997
			AT 186932 T	15-12-1999
			AU 711553 B	14-10-1999
			AU 1309497 A	01-08-1997
			BR 9706970 A	06-04-1999
			CA 2240466 A	17-07-1997
			CN 1212713 A	31-03-1999
			DE 59700753 D	30-12-1999
			EP 0873371 A	28-10-1998
			NO 983128 A	07-09-1998
			NZ 325851 A	29-06-1999
DE 19719059	A	12-11-1998	AU 7648198 A	27-11-1998
			WO 9850630 A	12-11-1998
US 5693675	A	02-12-1997	US 5929184 A	27-07-1999
			AT 184027 T	15-09-1999
			AU 698752 B	05-11-1998
			AU 2699095 A	05-01-1996
			CA 2191478 A	21-12-1995
			CN 1150435 A	21-05-1997
			DE 69511861 D	07-10-1999
			EP 0764174 A	26-03-1997
			EP 0909768 A	21-04-1999
			JP 10501842 T	17-02-1998
			NZ 288076 A	26-08-1998
			WO 9534585 A	21-12-1995
			US 5917007 A	29-06-1999
			US 5969090 A	19-10-1999
			US 5981693 A	09-11-1999
			US 5679717 A	21-10-1997
			US 5618530 A	08-04-1997
			US 5607669 A	04-03-1997
			US 5703188 A	30-12-1997
			US 5900475 A	04-05-1999
			US 5919832 A	06-07-1999
			US 5840766 A	24-11-1998
US 5324787	A	28-06-1994	DE 4339193 A	19-05-1994
			JP 6206927 A	26-07-1994



PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents  
United States Patent and Trademark  
Office  
Box PCT  
Washington, D.C. 20231  
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing:

11 May 2000 (11.05.00)

International application No.:

PCT/EP99/08265

Applicant's or agent's file reference:

0050/049509

International filing date:

29 October 1999 (29.10.99)

Priority date:

04 November 1998 (04.11.98)

Applicant:

DECKER, Jürgen et al

1. The designated Office is hereby notified of its election made:



in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:

21 February 2000 (21.02.00)



in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was



was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

BEST AVAILABLE COPY

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer:

J. Zahra

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

PCT

ORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> :</b> <b>D21H 21/02, 17/45, 17/54, C08F 8/00,</b> <b>C08G 73/02, C08J 3/24</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/26468</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 11. Mai 2000 (11.05.00)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP99/08265 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 29. Oktober 1999 (29.10.99) <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 198 50 817.4      4. November 1998 (04.11.98)      DE <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> DECKER, Jürgen [DE/DE]; Martin-Luther-Strasse 8, D-67346 Speyer (DE). MAHR, Norbert [DE/DE]; Zeppelinweg 2, D-67117 Limburgerhof (DE). ESSER, Anton [DE/DE]; Mönchwörthstrasse 6, D-68199 Mannheim (DE). MEIXNER, Hubert [DE/DE]; Edigheimer Strasse 45, D-67069 Ludwigshafen (DE). DYLLICK-BRENNZINGER, Rainer [DE/DE]; Weinheimer Strasse 44, D-69469 Weinheim (DE). AUS DEM KAHMEN, Martin [DE/DE]; Karl-Dillinger-Strasse 19, D-67071 Ludwigshafen (DE). GERCKE, Martin [DE/DE]; Saalbaustrasse 27, D-64283 Darmstadt (DE). <b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
<b>(54) Title:</b> MODIFIED CATIONIC POLYMERS, A METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF AND THEIR USE DURING PAPER PRODUCTION <b>(54) Bezeichnung:</b> MODIFIZIERTE KATIONISCHE POLYMERE, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG BEI DER PAPIERHERSTELLUNG <b>(57) Abstract</b> The invention relates to modified cationic polymers which can be obtained by reacting (a) water-soluble, polymeric compounds containing NH groups with (b) compounds which are at least bifunctional with regard to NH groups, which contain at least one alkyl radical or alkenyl radical having at least 8 C atoms, and which contain, as a functional group, a halohydrin, epoxide, carboxyl, chloroformate or isocyanate group or a halogen atom. The invention also relates to a method for producing the polymers by reacting the compounds of groups (a) and (b), and to the use of the modified cationic polymers during the production of paper as fixing agents for papermaking stock containing interfering substances. <b>(57) Zusammenfassung</b> Modifizierte kationische Polymere, die erhältlich sind durch Umsetzung von (a) wasserlöslichen, NH-Gruppen enthaltenden polymeren Verbindungen mit (b) gegenüber NH-Gruppen mindestens bifunktionellen Verbindungen, die wenigstens einen mindestens 8 C-Atome aufweisenden Alkyl- oder Alkenylrest und als funktionelle Gruppe eine Halogenhydrin-, Hepoxid-, Carboxyl-Chloroformiat- oder Isocyanatgruppe oder ein Halogenatom enthalten, Verfahren zur Herstellung der Polymeren durch Umsetzung der Verbindungen der Gruppen (a) und (b) sowie die Verwendung der modifizierten kationischen Polymeren als Fixiermittel für Störstoffe enthaltende Papierstoffe bei der Papierherstellung.		

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidtschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Modifizierte kationische Polymere, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung bei der Papierherstellung

## 5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft modifizierte kationische Polymere, die durch Umsetzung von wasserlöslichen NH-Gruppen enthaltenden polymeren Verbindungen mit Vernetzern erhältlich sind, Verfahren zu  
10 ihrer Herstellung und ihre Verwendung bei der Papierherstellung.

Aus der EP-A-0438707 ist ein Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton durch Entwässern eines Störstoffe enthaltenden Papierstoffs in Gegenwart von hydrolysierten Homo- und/  
15 oder Copolymerisaten des N-Vinylformamids mit einem Hydrolysegrad von mindestens 60 % und kationischen Retentionsmitteln bekannt.

Um die Ablagerung von Pitch bei der Herstellung von Papier zu inhibieren, setzt man gemäß dem Verfahren der EP-A-0649941 dem  
20 Papierstoff ein wasserlösliches Polymer zu, das mindestens 5 Mol-% eines N-Alkyl-N-vinylcarbonsäureamids, N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid oder partiell hydrolysierte N-Alkyl-N-vinylcarbonsäureamide enthält.

25 Aus der US-A-5536370 sind Kondensationsprodukte aus Polyalkylenpolyaminen bekannt, die durch teilweise Amidierung von Polyalkylenpolyaminen und anschließende Kondensation der teilweise amidierten Polyalkylenpolyamine mit mindestens bifunktionellen Vernetzern zu vernetzten Polyalkylenpolyaminen umgesetzt werden.  
30 Diese Produkte werden bei der Papierherstellung als Fixiermittel für lösliche Störstoffe verwendet.

Aus der nicht vorveröffentlichten DE-A-19719059.6 sind Umsetzungsprodukte von Aminogruppen enthaltenden Polymeren mit  
35 Reaktivleimungsmitteln, insbesondere Alkyldiketenen, bekannt. Die Umsetzungsprodukte werden als Fixiermittel für wasserlösliche und für wasserunlösliche Störstoffe bei der Herstellung von Papier, Pappe und Karton aus Störstoffe enthaltenden Papierstoffen verwendet.

40

Aus der US-A-5324787 sind modifizierte Vinylamineinheiten enthaltende Polymerisate bekannt, die durch Umsetzung von Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisaten mit gesättigten aliphatischen oder aromatischen Glycidylethern erhältlich sind. Die Um-  
45 setzungsprodukte werden als Flockungsmittel sowie zur Erhöhung der Retention von Feinstoffen bei der Papierherstellung verwendet. Die zur Modifizierung eingesetzten aliphatischen

Glycidylether enthalten 1 bis 18, vorzugsweise 4 bis 12 Kohlenstoffatome in der Alkylgruppe. Bevorzugt ist der Einsatz von Butylglycidylether als Modifizierungsmittel.

- 5 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Polymere zur Verfügung zu stellen, die bei der Papierherstellung als Fixiermittel wirksam sind.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit modifizierten kationischen Polymeren, die erhältlich sind durch Umsetzung von

- (a) wasserlöslichen, NH-Gruppen enthaltenden polymeren Verbindungen mit
- 15 (b) gegenüber NH-Gruppen mindestens bifunktionellen Verbindungen, die wenigstens einen mindestens 8 C-Atome aufweisenden Alkyl- oder Alkenylrest und als funktionelle Gruppe eine Halogenhydrin-, Epoxid-, Carboxyl-, Chloroformiat- oder Isocyanatgruppe oder ein Halogenatom enthalten.
- 20 Gegenstand der Erfindung ist außerdem ein Verfahren zur Herstellung der modifizierten kationischen Polymeren durch Umsetzung von
- (a) wasserlöslichen, NH-Gruppen enthaltenden polymeren Verbindungen mit
- 25 (b) gegenüber NH-Gruppen mindestens bifunktionellen Verbindungen, die wenigstens einen mindestens 8 C-Atome aufweisenden Alkyl- oder Alkenylrest und als funktionelle Gruppe eine Halogenhydrin-, Epoxid-, Carboxyl-, Chloroformiat- oder Isocyanatgruppe oder eine Halogenatom haben.
- 30

Bei den Verbindungen der Gruppe (a) handelt es sich im Wesentlichen um wasserlösliche Amino- und/oder Ammoniumgruppen enthaltende Polymere. Ein Beispiel für solche Polymere sind Polyalkylenpolyamine wie Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin, 3-(2-Aminoethyl)aminopropylamin, 2-(Diethylamino)ethylamin, 3-(Dimethylamino)propylamin, Dimethyldipropylentriamin, 4-Aminoethyloctan-1,8-diamin, 3-(Diethylamino)propylamin, N,N-Diethyl-1,4-pentandiamin, 40 Dipropylentriamin, Bis(hexamethylen)triamin, N,N-Bis(amino)propylmethylamin, N,N-Bis(aminopropyl)ethylamin, N,N-Bis(aminopropyl)hexylamin, N,N-Bis(aminopropyl)octylamin, N,N-Dimethyldipropylentriamin, N,N-Bis(3-dimethylaminopropyl)amin, N-(Aminoethyl)butylendiamin, N-(Aminopropyl)butylendiamin, Bis(amino)propylbutylendiamin und Polyethylenimine. Bevorzugt eingesetzte Polyalkylenpolyamine sind Polyethylenimine, die beispielsweise

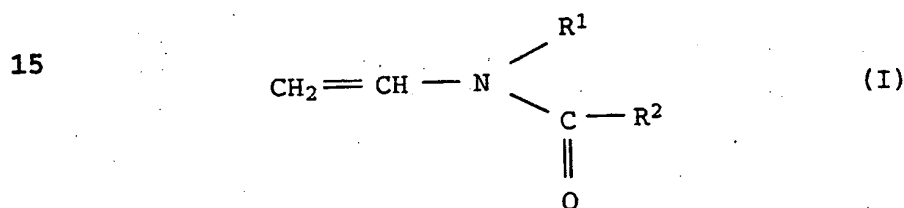
45

durch Polymerisieren von Ethylenimin in wäßriger Lösung in Gegenwart von Säure abspaltenden Verbindungen, Säuren oder Lewis-Säuren hergestellt werden. Die Polyethylenimine haben beispielsweise Molmassen von 1.000 bis 5.000.000 g/mol. Besonders bevorzugt werden 5 den Polyethylenimine mit mittleren Molmassen von 5.000 bis 800.000 g/mol.

- Weitere geeignete wasserlösliche, NH-Gruppen enthaltende polymere Verbindungen sind Polyamidoamine, die beispielsweise durch
- 10 Kondensieren von Dicarbonsäuren mit Polyaminen erhältlich sind. Geeignete Polyamidoamine erhält man beispielsweise dadurch, daß man Dicarbonsäuren mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen mit Polyethylenimin (mittlere Molmassen von 300 bis 1000 g/mol) oder mit Polyalkylenpolyaminen umsetzt, die 3 bis 10 basische Stickstoffatome im Molekül enthalten. Geeignete Dicarbonsäuren sind beispielsweise Bernsteinsäure, Maleinsäure, Adipinsäure, Glutarsäure, Korksäure, Sebacinsäure oder Terephthalsäure. Bei der Herstellung der Polyamidoamine kann man auch Mischungen von Dicarbonsäuren einsetzen, ebenso Mischungen aus mehreren Polyalkylenpolyaminen. Geeignete Polyalkylenpolyamine sind beispielsweise Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentaamin, Dipropylentriamin, Tripropylentetramin, Dihexamethylentriamin, Aminopropylethylendiamin und Bis-aminopropylethylendiamin. Die Dicarbonsäuren und Polyalkylenpolyamine werden zur Herstellung 25 der Polyamidoamine auf höhere Temperaturen erhitzt, z.B. auf Temperaturen in dem Bereich von 120 bis 220, vorzugsweise 130 bis 180°C. Das bei der Kondensation entstehende Wasser wird aus dem System entfernt. Bei der Kondensation kann man gegebenenfalls zusätzlich noch Lactone oder Lactame von Carbonsäuren mit 4 bis 8 30 C-Atomen einsetzen. Pro Mol einer Dicarbonsäure verwendet man beispielsweise 0,8 bis 1,4 Mol eines Polyalkylenpolyamins. Die gewichtsmittleren Molekulargewichte der Polyamidoamine betragen vorzugsweise mindestens 1000 g/mol.
- 35 Weitere Aminogruppen enthaltende Polymere sind mit Ethylenimin gepfropfte Polyamidoamine. Sie sind aus den oben beschriebenen Polyamidoaminen durch Umsetzung mit Ethylenimin in Gegenwart von Säuren wie Schwefelsäure oder Lewis-Säuren z.B. Bortrifluorid-etheraten bei Temperaturen von beispielsweise 80 bis 100°C erhältlich. Pro 100 Gewichtsteile eines Polyamidoamins pfropft man 40 beispielsweise 1 bis 100 Gewichtsteile Ethylenimin auf. Vorzugsweise setzt man unvernetztes, gegebenenfalls mit Ethylenimin gepfropfte Polyamidoamine ein. Verbindungen dieser Art werden beispielsweise in der DE-B-24 34 816 beschrieben.

Als kationische Polymere der Gruppe (a) kommen auch Polyallylamine in Betracht. Polymerisate dieser Art werden erhalten durch Homopolymerisation von Allylamin, vorzugsweise in mit Säuren neutralisierter oder in quaternisierter Form oder durch Copolymerisation von Allylamin mit anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, wie sie im Folgenden als Comonomere für N-Vinylcarbonsäureamiden beschrieben sind.

Weitere wasserlösliche, NH-Gruppen enthaltende polymere Verbindungen der Gruppe (a) sind Vinylamineinheiten enthaltende Polymerisate. Zu ihrer Herstellung geht man beispielsweise von offenkettigen N-Vinylcarbonsäureamiden der Formel



20 aus, in der  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff und  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_6$ -Alkyl stehen. Geeignete Monomere sind beispielsweise N-Vinylformamid ( $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{H}$  in Formel I), N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylacetamid, 25 N-Vinyl-N-ethylacetamid, N-Vinyl-N-methylpropionamid und N-Vinylpropionamid. Zur Herstellung der Polymerisate können die genannten Monomeren entweder allein, in Mischung untereinander oder zusammen mit anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren polymerisiert werden. Vorzugsweise geht man von Homo- oder 30 Copolymerisaten des N-Vinylformamids aus. Vinylamineinheiten enthaltende Polymerisate sind beispielsweise aus US-A-4 421 602, EP-A-0 216 387 und EP-A-0 251 182 bekannt. Sie werden durch Hydrolyse von Polymerisaten, die die Monomeren der Formel I einpolymerisiert enthalten, mit Säuren, Basen oder Enzymen erhalten.

35 Als monoethylenisch ungesättigte Monomere, die mit den N-Vinylcarbonsäureamiden copolymerisiert werden, sind beispielsweise Vinylester von gesättigten Carbonsäuren von 1 bis 6 Kohlenstoffatomen wie Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat und Vinylbutyrat und Vinylether wie  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_6$ -Alkylvinylether, z.B. 40 Methyl- oder Ethylvinylether. Weitere geeignete Comonomere sind ethylenisch ungesättigte  $\text{C}_3$ - bis  $\text{C}_6$ -Carbonsäuren, beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Crotonsäure, Itaconsäure und Vinyllessigsäure sowie deren Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze, Ester, Amide und Nitrile der genannten Carbonsäuren, 45 beispielsweise Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat und Ethylmethacrylat. Weitere geeignete Carbonsäureester leiten sich

- von Glykolen bzw. Polyalkylenglykolen ab, wobei jeweils nur eine OH-Gruppe verestert ist, z.B. Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxybutylmethacrylat sowie Acrylsäuremono-  
5 ester von Polyalkylenglykolen einer Molmasse von 500 bis 10000. Weitere geeignete Comonomere sind Ester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit Aminoalkoholen wie beispielsweise Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Dimethyl-  
10 aminopropylacrylat, Dimethylaminopropylmethacrylat, Diethylaminopropylacrylat, Dimethylaminobutylacrylat und Diethylaminobutylacrylat. Die basischen Acrylate können in Form der freien Basen, der Salze mit Mineralsäuren wie Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure, der Salze mit organischen Säuren wie Ameisensäure,  
15 Essigsäure, Propionsäure oder der Sulfonsäuren oder in quaternierter Form eingesetzt werden. Geeignete Quaternierungsmittel sind beispielsweise Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Methylchlorid, Ethylchlorid oder Benzylchlorid.
- 20 Weitere geeignete Comonomere sind Amide ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren wie Acrylamid, Methacrylamid sowie N-Alkylmono- und Diamide von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit Alkylresten von 1 bis 6 C-Atomen, z.B. N-Methylacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-Methylmethacrylamid, N-Ethylacrylamid, N-Propylacrylamid und tert. Butylacrylamid sowie basische (Meth)acryl-  
25 amide, wie z.B. Dimethylaminoethylacrylamid, Dimethylaminoethylmethacrylamid, Diethylaminoethylacrylamid, Diethylaminoethylmethacrylamid, Dimethylaminopropylacrylamid, Diethylaminopropylacrylamid, Dimethylaminopropylmethacrylamid und Diethylaminopropyl-  
30 methacrylamid.

Weiterhin sind als Comonomere geeignet N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, Acrylnitril, Methacrylnitril, N-Vinylimidazol sowie substituierte N-Vinylimidazole wie z.B. N-Vinyl-2-methyl-  
35 imidazol, N-Vinyl-4-methylimidazol, N-Vinyl-5-methylimidazol, N-Vinyl-2-ethylimidazol und N-Vinylimidazoline wie N-Vinylimidazolin, N-Vinyl-2-methylimidazolin und N-Vinyl-2-ethylimidazolin. N-Vinylimidazole und N-Vinylimidazoline werden außer in Form der freien Basen auch in mit Mineralsäuren oder organischen Säuren  
40 neutralisierter oder in quaternisierter Form eingesetzt, wobei die Quaternisierung vorzugsweise mit Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Methylchlorid oder Benzylchlorid vorgenommen wird. In Frage kommen auch Diallyldialkylammoniumhalogenide wie z.B. Diallyldimethylammoniumchloride.



Außerdem kommen als Comonomere für die Verbindungen der Formel I Sulfogruppen enthaltende Monomere wie beispielsweise Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, die Alkalimetall- oder Ammoniumsalze dieser Säuren oder Acrylsäure-3-sulfopropylester in Frage. Eine weitere Modifizierung der Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisate kann dadurch erzielt werden, daß man bis zu 5 mol-% Einheiten von Monomeren mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen mit einpolymerisiert. Derartige Comonomere werden üblicherweise bei Copolymerisationen als Vernetzer verwendet. Die Mitverwendung dieser Comonomere während der Copolymerisation bewirkt eine Erhöhung der Molmassen der Copolymerisate. Geeignete Verbindungen dieser Art sind beispielsweise Methylenbisacrylamid, Ester von Acrylsäure und Methacrylsäure mit mehrwertigen Alkoholen, z.B. Glykoldiacrylat, Glycerintriacrylat, Glykoldimethacrylat, Glycerintrimethacrylat sowie mindestens zweifach mit Acrylsäure oder Methacrylsäure veresterte andere Polyole, wie Pentaerythrit und Glucose. Geeignete Vernetzer sind außerdem Divinylbenzol, Divinyldioxan, Pentaerythrittriallylether, Pentaallylsucrose, Divinyldiharnstoff und Divinylethylenharnstoff.

Die Copolymerisate enthalten beispielsweise

- 99 bis 1 mol-%, vorzugsweise 95 bis 5 mol-% N-Vinylcarbonsäureamide der Formel I und
- 1 bis 99 mol-%, vorzugsweise 5 bis 95 mol-% andere, damit copolymerisierbare monoethylenisch ungesättigte Monomere

in einpolymerisierter Form.

Um Vinylamineinheiten enthaltende Polymerisate herzustellen, geht man vorzugsweise von Homopolymerisaten des N-Vinylformamids oder von Copolymerisaten aus, die vorzugsweise durch Copolymerisieren von

- N-Vinylformamid mit
- Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Acrylnitril, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylharnstoff, Acrylsäure, N-Vinylpyrrolidon oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkylvinylethern

und anschließende Hydrolyse der Homo- oder der Copolymerisate unter Bildung von Vinylamineinheiten aus den einpolymerisierten N-Vinylformamideinheiten erhältlich sind, wobei der Hydrolysegrad z. B. 0,1 bis 100 mol-% beträgt.

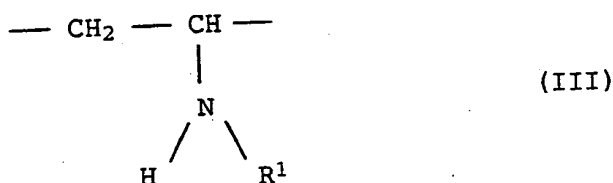
Die Hydrolyse der oben beschriebenen Polymerisate erfolgt nach bekannten Verfahren durch Einwirkung von Säuren, Basen oder Enzymen. Hierbei entstehen aus den einpolymerisierten Monomeren der oben angegebenen Formel I durch Abspaltung der Gruppierung

5



10 wobei  $\text{R}^2$  die dafür in Formel I angegebene Bedeutung hat, Polymerisate, die Vinylamineinheiten der Formel

15



20 enthalten, in der  $\text{R}^1$  die in Formel I angegebene Bedeutung hat.

Die Homopolymerisate der N-Vinylcarbonsäureamide der Formel I und ihre Copolymerisate können zu 0,1 bis 100, vorzugsweise 1 bis 99 mol-% hydrolysiert sein. In den meisten Fällen beträgt der Hydrolysegrad der Homo- und Copolymerisate 5 bis 95 mol-%. Der Hydrolysegrad der Homopolymerisate ist gleichbedeutend mit dem Gehalt der Polymerisate an Vinylamineinheiten. Bei Copolymerisaten, die Vinylester einpolymerisiert enthalten, kann neben der Hydrolyse der N-Vinylformamideinheiten eine Hydrolyse der Estergruppen unter Bildung von Vinylalkoholeinheiten eintreten. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn man die Hydrolyse der Copolymerisate in Gegenwart von Natronlauge durchführt. Einpolymerisiertes Acrylnitril wird ebenfalls bei der Hydrolyse chemisch verändert. Hierbei entstehen beispielsweise Amidgruppen oder Carboxylgruppen. Die Vinylamineinheiten enthaltenden Homo- und Copolymeren können gegebenenfalls bis zu 20 mol-% an Amidineinheiten enthalten, die z.B. durch Reaktion von Ameisensäure mit zwei benachbarten Aminogruppen oder durch intramolekulare Reaktion einer Aminogruppe mit einer benachbarten Amidgruppe z.B. von einpolymerisiertem N-Vinylformamid entsteht. Die Molmassen der Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisate betragen z.B. 1000 bis 10 Millionen, vorzugsweise 10 000 bis 5 Millionen (bestimmt durch Lichtstreuung). Dieser Molmassenbereich entspricht beispielsweise K-Werten von 5 bis 300, vorzugsweise 10 bis 250 (bestimmt nach H. Fikentscher in 5 %iger wäßriger Kochsalzlösung bei 25°C und einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-%).

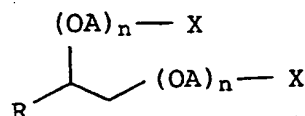
Die Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren werden vorzugsweise in salzfreier Form eingesetzt. Salzfrie wäßrige Lösungen von Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisaten können beispielsweise aus den oben beschriebenen salzhaltigen Polymerlösungen mit Hilfe einer Dialyse oder Ultrafiltration an geeigneten Membranen bei Trenngrenzen von beispielsweise 1000 bis 500 000 Dalton, vorzugsweise 10 000 bis 300 000 Dalton hergestellt werden. Auch die unten beschriebenen wäßrigen Lösungen von Amino- und/oder Ammoniumgruppen enthaltenden anderen Polymeren können mit Hilfe einer Dialyse oder Ultrafiltration in salzfreier Form gewonnen werden. Bei der Ultrafiltration an Membranen mit den obengenannten Trenngrenzen erreicht man außer einer Abtrennung von Salzen, die beispielsweise bei der Hydrolyse von N-Vinylformamideinheiten enthaltenden Polymerisaten mit Säuren oder Basen entstehen, auch eine Fraktionierung der Polymeren, so daß man Polymere mit engerer Molmassenverteilung  $M_w/M_n$  erhält. Die bei der Ultrafiltration als Retentat anfallenden Fraktionen an enger verteilten Polymeren ergeben bei der Umsetzung mit den Verbindungen der Gruppe (b) Umsetzungsprodukte, die meistens eine höhere Wirksamkeit haben als Umsetzungsprodukte, die bei der Reaktion von nicht fraktionierten Polymeren gleicher Zusammensetzung mit solchen Verbindungen entstehen.

Die NH-Gruppen enthaltenden Verbindungen (a), die bevorzugt zur Herstellung der modifizierten kationischen Polymeren eingesetzt werden, sind Polyalkylenpolyamine, Polyamidoamine, mit Ethylenimin gepfropfte Polyamidoamine und Vinylamineinheiten enthaltende Polymere. Die Molmassen der NH-Gruppen enthaltenden Verbindungen (a) betragen vorzugsweise mindestens 1000 g/mol.

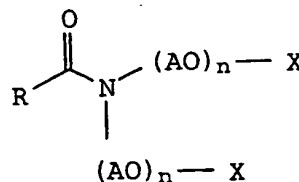
Die Verbindungen der Gruppe (a) werden mit Verbindungen (b) umgesetzt, die gegenüber NH-Gruppen mindestens bifunktionell sind, wenigstens einen mindestens 8 C-Atome aufweisende Alkyl- oder Alkenylrest und als funktionelle Gruppe eine Halogenhydrin-, Epoxid-, Carboxyl-, Chloroformiat- oder Isocyanatgruppe oder ein Halogenatom enthalten. Bevorzugt in Betracht kommende Verbindungen der Gruppe (b) können beispielsweise mit Hilfe der folgenden Formeln charakterisiert werden:

40

45



oder



(IV)

(V)

10 worin jeweils R = C<sub>8</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkyl oder Alkenylrest, A = C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylengruppe, n = 0 - 50 und X = Halogenhydrin-, Epoxid-, Carboxyl-, Chloroformiat- oder Isocyanatgruppe oder ein Halogenatom bedeuten.

15 Die Verbindungen der Formel IV sind ausgehend von α-Olefindiolen zugänglich, die gegebenenfalls alkoxyliert und anschließend mit einer funktionellen Gruppe versehen werden. So setzt man beispielsweise langkettige α-Olefindiole mit vorzugsweise 5 bis 20 Mol Ethylenoxyd um und führt in das Reaktionsprodukt durch Umsetzung mit Epichlorhydrin eine Halogenhydrin-Gruppe ein. Pro OH-Gruppe verwendet man beispielsweise 0,5 bis 2,5, vorzugsweise 0,9 bis 1,2 Mol Epichlorhydrin. Die Halogenhydringruppen der Formel IV können durch Behandlung mit beispielsweise wäßrigen Basen in Epoxidgruppen überführt werden.

25

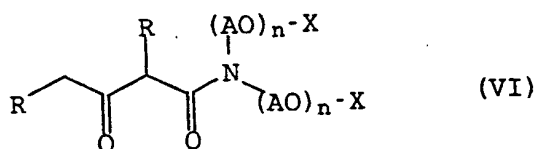
Zu den Verbindungen der Formel V gelangt man beispielsweise dadurch, daß man Fettsäuren mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen im Molekül mit beispielsweise Diethanolamin unter Amidbildung umsetzt und die dabei entstehenden Fettsäureamide gegebenenfalls

30 alkoxyliert und danach eine funktionelle Gruppe einführt. Dies kann beispielsweise am einfachsten dadurch geschehen, daß man die Fettsäureamid bzw. die alkoxylierten Fettsäureamide mit Epichlorhydrin umsetzt. Dadurch erhält man Verbindungen des Typs der Formel V in der X eine Halogenhydringruppe bedeutet. Durch

35 Behandlung mit wäßrigen Basen entstehen aus den Halogenhydringruppen Epoxidgruppen.

Weitere Verbindungen der Gruppe (b) können beispielsweise mit Hilfe der Formel

40



45

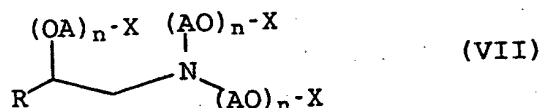
charakterisiert werden, in der  $R=C_8$ - bis  $C_{30}$ -Alkyl oder Alkenyl,  $A=C_2$ - bis  $C_4$ -Alkylen,  $n=0$  bis 50 und  $X$ =Halogenhydrin-, vorzugsweise Chlorhydrin-, Epoxid-, Carboxyl-, Chloroformiat- oder Isocyanatgruppe oder ein Halogenatom, vorzugsweise ein Chloratom, 5 bedeuten.

Verbindungen der Formel VI erhält man beispielsweise durch Reaktion von Diethanolamin mit einem Alkyldiketen wie Stearyldiketen oder Oleyldiketen, gegebenenfalls Alkoxylierung mit Ethylenoxid, 10 Propylenoxid und/oder Butylenoxid und anschließende Einführung von Chlorhydringruppen durch Umsetzung mit Epichlorhydrin.

Aus den Verbindungen der Formel VI können, sofern  $X$  für eine Halogenhydringruppe steht, durch Behandlung mit Basen die entsprechenden 15 Epoxide hergestellt werden.

Als Verbindungen der Gruppe (b) kommen außerdem Verbindungen der Formel

20



25

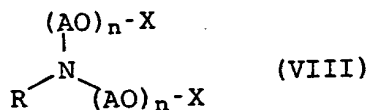
in Betracht, in der  $R= C_8$ - bis  $C_{30}$ -Alkyl oder Alkenyl,  
 $A= C_2$ - bis  $C_4$ -Alkylen,  
 $n= 0-50$  und  
 $X=$  Halogenhydrin-, Epoxid-, Carboxyl-,  
 Chloroformiat- oder Isocyanatgruppe oder  
 ein Halogenatom.

30

Verbindungen der Formel VII erhält man z.B. aus einem langkettigen  $\alpha$ -Olefinepoxid (Epoxid mit 10 bis 32 C-Atomen) durch Umsetzung mit Diethanolamin im Molverhältnis 1:3, gegebenenfalls Alkoxylierung mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid 35 und Reaktion mit Epichlorhydrin.

Andere Verbindungen (b) sind beispielsweise dadurch herstellbar, daß man  $C_8$ - bis  $C_{30}$ -Alkylamine alkoxyliert und die so erhältlichen Produkte mit Epichlorhydrin umsetzt. Solche Verbindungen haben 40 die Formel

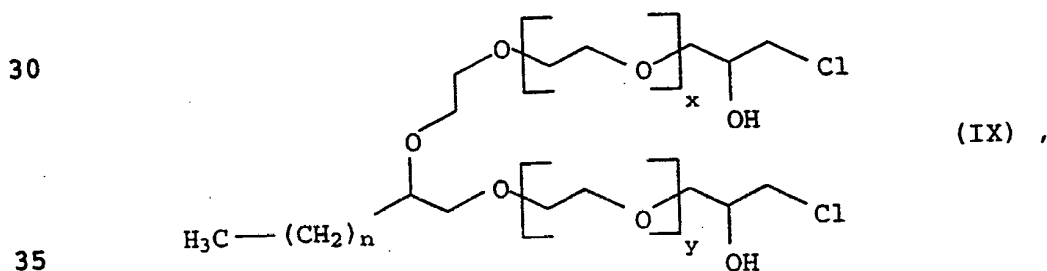
45



in der R= C<sub>8</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkyl oder Alkenyl,  
 A= C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylen,  
 n= 0-50 und  
 X= Halogenhydrin-, Epoxid-, Carboxyl-, Chloroformiat-  
 5 oder Isocyanatgruppe oder ein Halogenatom.

Die Alkoxylierung kann mit Ethylenoxid, Propylenoxid oder mit Butylenoxiden durchgeführt werden. Vorzugsweise verwendet man Ethylenoxid. Die Ethoxylierung der langkettigen (C<sub>10</sub>- bis C<sub>32</sub>)  
 10 α-Olefindiole, der Fettamine oder der langkettigen Carbonsäureamide erfolgt in an sich bekannter Weise in Gegenwart der üblichen Katalysatoren wie Basen, z.B. Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumhydroxiden, sowie von Carbonaten oder Alkoholaten von Alkalimetallen oder Erdalkalimetallen. Die Alkoxy-  
 15 lierung erfolgt beispielsweise im Druckautoklaven bei Temperaturen von 60 bis 230°C und Drücken von beispielsweise 1 bis 10 bar. Nach der Reaktion wird das Umsetzungsprodukt mit Säure neutralisiert, gegebenenfalls durch Filtration über eine Druck-  
 20 nutsche, einen Plattenfilter oder eine Glasfritte vom neutralisierten Katalysator abgetrennt.

Die Anlagerung von Epichlorhydrin an die OH-Gruppen der Ausgangsverbindungen erfolgt vorzugsweise in Gegenwart von Lewis-Säuren bei Temperaturen von 50 bis 150°C. Verfahren dieser Art sind  
 25 bekannt, vgl. DE-B 2434816. Besonders bevorzugt in Betracht kommende Verbindungen (b) sind von α-Olefindiolen abgeleitete Verbindungen der Formel



in der n = 5 - 27; x, y = 0 - 40 bedeuten.

40 Die erfindungsgemäßen Verbindungen werden durch Umsetzung mindestens einer

(a) wasserlöslichen NH-Gruppen enthaltenden polymeren Verbindung mit

45

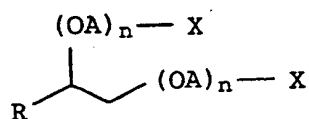
- (b) gegenüber NH-Gruppen mindestens bifunktionelle Verbindungen, die wenigstens einen mindestens 8 C-Atom aufweisenden Alkyl- oder Alkylenrest und als funktionelle Gruppe eine Halogenhydrin-, Epoxid-, Carboxyl-, Chloroformiat- oder Isocyanatgruppe oder ein Halogenatom haben hergestellt.

Die Umsetzung der Verbindungen (a) und (b) wird vorzugsweise in wäßriger Lösung bei Temperaturen von 20 bis 100°C unter Bildung wäßriger Lösungen oder Dispersionen durchgeführt. Das Gewichtsverhältnis der Verbindungen (a) zu den Verbindungen (b) kann in einem weitem Bereich variiert werden und liegt beispielsweise in dem Bereich von 15.000 : 1 bis 1 : 1, vorzugsweise 500 : 1 bis 10 : 1. Die Mengenverhältnisse der Komponenten (a) und (b) werden so gewählt, daß wasserlösliche bzw. selbst emulgierende Polymere entstehen. Gemäß der bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man

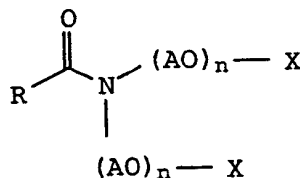
- a) NH-Gruppen enthaltende Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der Polyalkylenpolyamine, Polyamidoamine, mit Ethylenimin gepfropften Polyamidoamine und Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren mit

(b) mindestens einer Verbindung der Formel

25



oder



30

(IV)

(V)

um, in der R = C<sub>8</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkyl oder Alkenylrest, A = C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylengruppe, n = 0 - 50 und X = Halogenhydrin-, Epoxid-, Carboxyl-, Chloroformiat- oder Isocyanatgruppe oder ein Halogenatom bedeuten. Der Substituent X in den Formeln IV und V bedeutet vorzugsweise eine Epichlorhydringruppe oder die daraus durch Behandlung mit Basen erhältliche Epoxidgruppe.

40

Die modifizierten kationischen Polymeren, die durch Umsetzung der Verbindungen der Gruppen (a) und (b) erhältlich sind, werden als Fixiermittel für Störstoffe enthaltende Papierstoffe bei der Papierherstellung verwendet. Der Begriff Papierherstellung umfaßt die Herstellung von Papier, Pappe und Karton durch Entwässerung eines Papierstoffs. Bei der Papierherstellung sind sogenannte Stickies häufig die Ursache für Produktionsstörungen. Bei den

Stickies handelt es sich um klebende Verunreinigungen, die beispielsweise bei der Wiederaufbereitung von Altpapier mit den zurückgeführten Fasern in den Papierherstellungsprozess gelangen. Solche Verunreinigungen führen zu Ablagerungen an Sieben, Filzen, 5 Walzen und anderen bewegten Teilen von Papiermaschinen. Da die Wasserkreisläufe in den Papierfabriken immer stärker eingeengt werden, reichern sich im zurückgeführten Wasser anionische Verbindungen an, die die Wirksamkeit kationischer polymerer Prozeßchemikalien bei der Entwässerung von Papierstoff und die Re- 10 tention von Füll- und Faserstoffen stark beeinträchtigen. Um solche Störstoffe enthaltende Papierstoffe zu verarbeiten, verwendet man in der Praxis Fixiermittel. In Abwesenheit von Fixiermitteln bilden sich in der Papierbahn beispielsweise Fehlstellen, meist in Form von dünnen Stellen bis hin zu Löchern, wodurch einerseits 15 die Qualität des produzierten Papiers negativ beeinflußt und andererseits Abrisse der Papierbahn in der Papiermaschine verursacht werden können.

Die oben beschriebenen modifizierten kationischen Polymeren sind 20 wirksame Fixiermittel für Störstoffe. Die Fixiermittel können bei der Verarbeitung sämtlicher Faserqualitäten verwendet werden. Für die Herstellung des Papierstoffs wird in der Praxis Wasser verwendet, das zumindest teilweise oder vollständig von der Papiermaschine zurückgeführt wird. Es handelt sich hierbei entwe- 25 der um geklärtes oder ungeklärtes Siebwasser sowie um Mischungen solcher Wasserqualitäten. Das zurückgeführte Wasser enthält - ebenso wie aufbereitetes Altpapier - mehr oder weniger größere Mengen an Störstoffen. Als Störstoff- und Sticky-Quellen kommen neben Harzen und Ligninbestandteilen, die bei der Faserherstel- 30 lung durch Kochen und mechanische Aufbereitung von Holz entstehen, hauptsächlich Dispersionen, natürliche kolloidale Systeme wie Stärke, Kaseine und Dextrine sowie Schmelzkleber, sogenannte Hot melts in Frage. Hierbei kann es sich beispielsweise um Restbestandteile an Chemikalien und Druckfarben aus dem Deinking-Pro- 35 zeß sowie um Bindemittel aus Papierstreichfarben handeln.

Im einzelnen handelt es sich um Harze, Ligninreste, Klebstoffe aus Rückenleimung, aus Haftetiketten und Briefumschlägen sowie um Bindemittel aus Streich- und Druckfarben. Sticky-Teilchen oder 40 white pitch treten je nach eingebrachter Recycling-Ware als unterschiedliche große Teilchen bzw. grob- bis feindispers und in unterschiedlicher Menge auf und werden oft nur ungenügend durch Flotationssysteme oder maschinentechnische Stoffaufbereitungs- und Sortiersysteme aus dem Stoffgemisch entfernt.



Der Gehalt des Papierstoffs an solchen Störstoffen kann beispielsweise mit dem Summenparameter chemischer Sauerstoffbedarf (CSB-Wert) charakterisiert werden. Die CSB-Werte solcher Papierstoffe betragen 300 bis 40.000, vorzugsweise 1000 bis 5 30.000 mg Sauerstoff/kg der wäßrigen Phase des Papierstoffs. Diese Mengen an Störstoffen führen zu einer starken Beeinträchtigung der Wirksamkeit üblicher kationischer Entwässerungs- und Retentionsmittel, solange sie in Abwesenheit von Fixiermitteln bei der Papierherstellung eingesetzt werden.

10

Als Faserstoffe zur Herstellung der Pulpen kommen sämtliche dafür gebräuchliche Qualitäten in Betracht, z.B. Holzstoff, gebleichter und ungebleichter Zellstoff sowie Papierstoffe aus allen Einjah- respflanzen. Zu Holzstoff gehören beispielsweise Holzschliff, 15 thermomechanischer Stoff (TMP), chemo-thermomechanischer Stoff (CTMP), Druckschliff, Halbzellstoff, Hochausbeute-Zellstoff und Refiner Mechanical Pulp (RMP). Als Zellstoffe kommen beispielsweise Sulfat-, Sulfit- und Natronzellstoffe in Betracht. Vorzugs- weise verwendet man die ungebleichten Zellstoffe, die auch als 20 ungebleichter Kraftzellstoff bezeichnet werden. Geeignete Einjah- respflanzen zur Herstellung von Papierstoffen sind beispielsweise Reis, Weizen, Zuckerrohr und Kenaf. Zur Herstellung der Pulpen wird auch Altpapier sowie sogenannter gestrichener Ausschuß, welcher mehr oder weniger große Mengen an Bindemittel für 25 Streich- und Druckfarben sowie Stärke, Kleber von Haftetiketten und Briefumschlägen, Dispersionsreste aus der Papierveredelung sowie Klebstoffe aus Rückenleimung und sogenannten hot melts enthält, verwendet, entweder allein oder in Mischung mit anderen Faserstoffen. Pulpen der oben beschriebenen Art enthalten mehr 30 oder weniger große Mengen an Störstoffen, die, wie bereits erläutert, mit Hilfe des CSB-Wertes erfaßt werden können oder auch mit Hilfe des sogenannten kationischen Bedarfs. Unter kationischem Bedarf wird diejenige Menge eines kationischen Poly- meren verstanden, die notwendig ist, um eine definierte Menge des 35 Siebwassers zum isoelektrischen Punkt zu bringen. Da der kationi- sche Bedarf sehr stark von der Zusammensetzung des jeweils für die Bestimmung verwendeten kationischen Retentionsmittels abhän- gig ist, wurde zur Standardisierung ein gemäß Beispiel 3 der DE-C 2434816 erhaltenes Polyamidoamin aus Adipinsäure und Diethylen- 40 triamin eingesetzt, das mit Ethylenimin gepfropft und mit Poly- ethylenglykoldichlorhydrinether vernetzt war. Die Störstoffe ent- haltenden Pulpen haben CSB-Werte in dem oben angegebenen Bereich und weisen, z.B. einen kationischen Bedarf von mehr als 50 mg Po- lymer 1/1 Siebwasser auf.

45

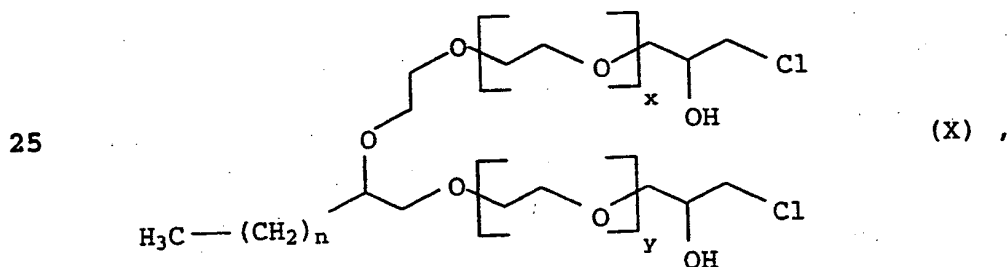
- Die erfindungsgemäß zu verwendenden modifizierten kationischen Polymeren führen beim Einsatz von Störstoffe enthaltenden Papierstoffen zu einer deutlichen Reduzierung der Störstofffrachten bestehend aus Harzen, Stickies, white pitch sowie sonstigen
- 5 anionischen Störstoffen wie Huminsäuren, Holzextrakten, Lignin- und Ligninsulfatresten. Dies äußert sich je nach Störstoffart, beispielsweise in einer geringeren Trübung des Filtratwassers, einem reduzierten CSB-Wert sowie weniger Fehlstellen im Papier, einer geringeren Abrißhäufigkeit der Papierbahn, verkürzten
- 10 Stillstands- und Reinigungszeiten und weniger Ablagerung an beweglichen Maschinenteilen. Die Fixiermittel tragen damit zu einer Steigerung der Produktivität von Papier- und Kartonmaschinen bei. In vielen Fällen unterstützen die erfindungsgemäß zu verwendenden modifizierten kationischen Polymeren zusätzlich die Retention und
- 15 Entwässerung und verbessern somit signifikant die Runnability der Maschinen im Papierherstellprozeß. Die modifizierten kationischen Polymeren werden beispielsweise in Mengen 0,01 bis 2, vorzugsweise 0,02 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff, bei der Papierherstellung eingesetzt.
- 20 Die erfindungsgemäß zu verwendenden Fixiermittel können gegebenenfalls mit weiteren üblichen Prozeßchemikalien für die Papierherstellung verwendet werden. Solche Prozeßchemikalien sind beispielsweise Retentionsmittel. Hierbei handelt es sich
- 25 beispielsweise um Polyethylenimine, Polyamine mit Molmassen von mehr als 50.000, gegebenenfalls mit Ethylenimin gepfropften Polyamide, Polyetheramine, Polyvinylimidazole, Polyvinylpyrrolidine, Polyvinylimidazoline, Polydialkyldiaminoalkylvinylether, Polydialkylaminoalkyl(meth)acrylate in protonierter oder quater-
- 30 nierter Form. Weitere geeignete Retentionsmittel sind beispielsweise Polydiallyldialkylammoniumhalogenide, insbesondere Polydiallyldimethylammoniumchlorid. Besonders bevorzugte Retentionsmittel sind die in der DE-C-2434816 beschriebenen vernetzten Polyamidoamine, die durch Kondensation von Dicarbonsäuren wie
- 35 Adipinsäure mit Polyalkylenpolyaminen wie Diethylentriamin, Pfropfen der Polyamidoamine mit Ethylenimin und Umsetzung der mit Ethylenimin gepfropften Produkte mit Dichlorhydrinethern von Polyalkylenglycolen erhältlich sind. Andere handelsübliche Retentionsmittel sind beispielsweise Copolymerisate aus Acrylamid oder
- 40 Methacrylamid und Dialkylaminoalkylacrylaten oder Dialkylaminoalkylmethacrylaten, z.B. Copolymerisate aus Acrylamid und N,N-Dimethylaminoethylacrylat oder Copolymerisate aus Acrylamid und N,N-Diethylaminoethylacrylat. Die basischen Acrylate werden
- vorzugsweise in mit Säure neutralisierter oder in quaternierter
- 45 Form eingesetzt. Die Quaternierung kann beispielsweise mit Methylchlorid, Dimethylsulfat oder Benzylchlorid vorgenommen werden. Die kationischen Retentionsmittel haben beispielsweise

K-Werte nach Fikentscher (bestimmt in 5 %iger wäßriger Kochsalzlösung bei einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-% und einer Temperatur von 25°C) von mindestens 140. Die Retentionsmittel werden üblicherweise in Mengen von 0,02 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf 5 trockenen Faserstoff, bei der Papierherstellung eingesetzt.

Die K-Werte wurden nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Band 13, 58 - 64 und 71 - 74, (1932) in 5 %iger wäßriger Kochsalzlösung bei einer Polymerkonzentration von 0,5 % und einer Temperatur von 25°C bestimmt.

### Beispiel 1

In einem 2 l fassenden Vierhalskolben, der mit einem Rührer, Rückflußkühler und Innenthermometer ausgestattet war, legte man 860 g einer 25 %igen wäßrigen Polyethylenimin-Lösung vor. Das Polyethylenimin hatte ein mittleres Molekulargewicht  $M_w$  von 750.000 g/mol. Die wäßrige Polymerlösung wurde unter kräftigem Rühren auf eine Temperatur von 60°C erwärmt und bei dieser Temperatur mit 7,03 g der Verbindung der Formel



30 in der  $n = 17 - 21$ ,  $x = 9$  und  $y = 10$  war, versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 2 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Man erhielt eine leicht gelbe, trübe Lösung mit einer Viskosität von 460 mPas (gemessen in einem Brookfield-Viskosimeter, Spindel 2, 35 23°C).

### Beispiel 2

In einem 1 l fassenden Vierhalskolben, der mit Rührer, Rückflußkühler und einem Thermometer ausgestattet war, legte man 190 g einer 13,5 %igen wäßrigen Polyvinylformamidlösung vor. Das Polyvinylformamid hatte einen K-Wert von 89 ( $M_w = 250.000$  g/mol). Die Polymerlösung wurde gerührt und auf eine Temperatur von 80°C erwärmt. Innerhalb von 10 Minuten fügte man 10 g einer 50 %igen wäßrigen Natronlauge (125 mmol) hinzu und rührte das Reaktionsgemisch danach noch 2 Stunden bei 80°C. Man erhielt 200 g einer wäßrigen Polymerlösung mit einem Polymergehalt von 11,8 %. Das

Polymer enthielt 67 mol-% Vinylformamid- und 33 mol-% Vinylamineinheiten. Die Polymerlösung wurde auf eine Temperatur von 60°C abgekühlt und bei dieser Temperatur mit 0,054 g der in Beispiel 1 beschriebenen Verbindung der Formel X versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 2 Stunden bei einer Temperatur von 60°C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Man erhielt eine leicht trübe Lösung.

### Beispiel 3

10

In einem 1 l fassenden Vierhalskolben, der mit Rührer, Rückfluschkühler und Innenthermometer ausgestattet war, legte man 500 g einer 9,6 %igen wäßrigen Lösung eines modifizierten Polyethylenimins vor, das gemäß Beispiel 3 der DE-C-2434816 durch Pfropfen eines Polyamidoamins aus Adipinsäure und Polyalkylenpolyamin mit Ethylenimin und anschließender Vernetzung mit Polyethylenglykoldichlorhydrinether hergestellt und einer Ultrafiltration unterworfen worden war, wobei der hochmolekulare Anteil (mehr als 500 kD) isoliert wurde. Das modifizierte Polyethylenimin wurde unter Rühren auf eine Temperatur von 60°C erwärmt und bei dieser Temperatur mit 0,530 g der in Beispiel 1 beschriebenen Verbindung der Formel X versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 2 Stunden bei 60°C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Man erhielt eine schwach gelbe, leicht trübe Lösung mit einer Viskosität von 112 mPas (Brookfield-Viskosimeter, Spindel Nr. 1, 23°C).

### Vergleichsbeispiel 1 (Beispiel 1 der US-A-5536370)

In einem Kolben, der mit Rührer, Thermometer und einer Einrichtung zum Arbeiten unter Stickstoff ausgerüstet war, wurden 799 g eines wasserfreien Polyethylenimins mit einem mittleren Molekulargewicht  $M_w$  von 25.000 g/mol vorgelegt, in einem Stickstoffstrom auf 140°C erhitzt und innerhalb von 30 Minuten mit 69 g Propionsäure versetzt. Die Temperatur wurde dann auf 180°C erhöht und das Reaktionswasser kontinuierlich über einen Zeitraum von 5 Stunden abdestilliert. 200 g des so erhaltenen Polymers wurden anschließend mit 700 ml Wasser verdünnt und auf 70°C erhitzt. Im Verlauf von 3 Stunden fügte man portionsweise 36,5 ml einer 21 %igen wäßrigen Lösung eines  $\alpha,\omega$ -Bischlorhydrins eines Polyethylenglykols vom Molekulargewicht 400 g/mol zu. Das Reaktionsgemisch wurde danach noch 1 Stunde bei 70°C gerührt und dann mit 85 g einer 85 %igen Ameisensäure auf pH 8 eingestellt. Man erhielt 1018 g einer 20,7 %igen Polymerlösung mit einer Viskosität von 884 mPas (Brookfield-Viskosimeter, Spindel Nr. 2, 20°C).

45

## Beispiel 4

Zu einer wäßrigen Faseraufschlämmung aus TMP (thermomechanische Pulpe) mit einer Stoffkonzentration von 0,8 % gab man 0,16 g/l einer wäßrigen Dispersion von verfilmten und wiederaufgeschlagenen Latexteilchen als Sticky-Störstoff zu. Bei dem Latex handelte es sich um eine Acrylat-Copolymer-Dispersion. Zu Proben dieses Papierstoffs gab man jeweils die gleiche Menge (0,05 %, bezogen auf TMP) des in Tabelle 1 jeweils angegebenen Polymers zu und bildete auf einem Rapid-Köthen-Blattbildner nach dem Durchmischen Papierblätter. Das Filtrat wurde mit Hilfe einer laseroptischen Methode auf den Gehalt an Partikeln geprüft, vgl. Nordic Pulp & Paper Research Journal, No. 1, 1994, 9 Seiten 26 - 30 und 36). Von entscheidender Bedeutung für die Wirksamkeit des Fixiermittels ist dabei das relative Gesamtvolumen der nicht fixierten Stickies bei einer Zugabemenge an Fixiermittel von 0,05 % Polymer, weil diese Menge etwa den im Papierproduktionsprozeß eingesetzten Mengen entspricht. Je kleiner dieser Wert ist, um so wirksamer ist das Fixiermittel.

Tabelle 1

Polymerprobe gemäß	Nicht fixiertes Stickyvolumen im Filtrat [%]
Beispiel 1	12
Beispiel 2	9
Beispiel 3	29
Vergleichsbeispiel 1	38

## Beispiel 5

Das Beispiel 4 wurde mit der Ausnahme wiederholt, daß man Latexteilchen auf Basis eines Styrol-Butadien-Copolymerisats als Störstoff zu TMP in einer Menge von 0,16 g/l zugab. Als Fixiermittel wurden die in Tabelle 2 angegebenen Polymeren eingesetzt. Nach Zugabe der Polymeren wurde der Faserstoff durchmischt und auf einem Rapid-Köthen-Blattbildner entwässert. Das Filtrat wurde anschließend auf den Gehalt an Sticky-Teilchen untersucht. In der Tabelle 2 ist das relative Volumen an nicht fixierten Sticky-Teilchen angegeben.

Tabelle 2

5	Polymerprobe gemäß	Nicht fixiertes Stickyvolumen im Filtrat [%]
	Beispiel 1	24
	Beispiel 2	16
	Beispiel 3	25
	Vergleichsbeispiel 1	44

10

15

20

25

30

35

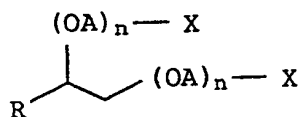
40

45

## Patentansprüche

1. Modifizierte kationische Polymere, dadurch gekennzeichnet,  
 5 daß sie erhältlich sind durch Umsetzung von
  - (a) wasserlöslichen, NH-Gruppen enthaltenden polymeren  
 Verbindungen mit
  - 10 (b) gegenüber NH-Gruppen mindestens bifunktionellen Verbindungen, die wenigstens einen mindestens 8 C-Atome aufweisenden Alkyl- oder Alkenylrest und als funktionelle Gruppe eine Halogenhydrin-, Epoxid-, Carboxyl-, Chloroformiat- oder Isocyanatgruppe oder ein Halogenatom enthalten.
  - 15
2. Modifizierte kationische Polymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die NH-Gruppen enthaltenden Verbindungen  
 20 (a) ausgewählt sind aus der Gruppe der Polyalkylenpolyamine, Polyamidoamine, mit Ethylenimin gepfropften Polyamidoamine und Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren.
3. Modifizierte kationische Polymere nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die NH-Gruppen enthaltenden  
 25 Verbindungen (a) Molmassen von mindestens 1000 g/mol haben.
4. Modifizierte kationische Polymere nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man
  - 30 (a) Polyethylenimine, Polyamidoamine, mit Ethylenimin gepfropfte Polyamidoamine, Vinylamineinheiten enthaltende Polymerisate oder deren Mischungen mit
  - (b) mindestens einer Verbindung der Formel

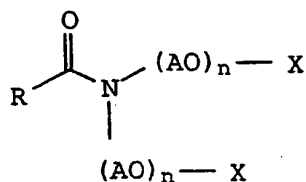
35



40

(IV)

oder



(V)

45

umsetzt, in der R = C<sub>8</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkyl oder Alkenylrest, A = C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylengruppe, n = 0 - 50 und X = Halogenhydrin-, Epoxid-, Carboxyl-, Chloroformiat- oder Isocyanatgruppe oder ein Halogenatom bedeuten.

5

5. Verfahren zur Herstellung der modifizierten kationischen Polymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man

10

- (a) wasserlösliche, NH-Gruppen enthaltenden polymeren Verbindungen mit

15

- (b) gegenüber NH-Gruppen mindestens bifunktionellen Verbindungen, die wenigstens einen mindestens 8 C-Atome aufweisenden Alkyl- oder Alkenylrest und als funktionelle Gruppe eine Halogenhydrin-, Epoxid-, Carboxyl-, Chloroformiat- oder Isocyanatgruppe oder ein Halogenatom haben.

20

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung der Verbindungen (a) und (b) in wäßriger Lösung bei Temperaturen von 20 bis 100°C unter Bildung wäßriger Lösungen oder Dispersionen durchführt.

25

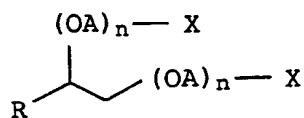
7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß man

30

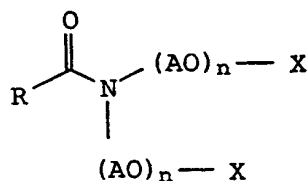
- a) NH-Gruppen enthaltende Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der Polyalkylenpolyamine, Polyamidoamine, mit Ethylenimin gepfropften Polyamidoamine und Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren mit

- (b) mindestens einer Verbindung der Formel

35



oder



40

(IV)

(V)

45

umsetzt, in der R = C<sub>8</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkyl oder Alkenylrest, A = C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylengruppe, n = 0 - 50 und X = Halogenhydrin-, Epoxid-, Carboxyl-, Chloroformiat- oder Isocyanatgruppe oder ein Halogenatom bedeuten.



8. Verwendung der kationisch modifizierten Polymeren nach den Ansprüchen 1 bis 4 als Fixiermittel für Störstoffe enthaltende Papierstoffe bei der Papierherstellung.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern Application No  
PCT/EP 99/08265

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 D21H21/02 D21H17/45 D21H17/54 C08F8/00 C08G73/02  
C08J3/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 D21H C08F C08G C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 06, 30 April 1998 (1998-04-30) & JP 10 035090 A (SANYO CHEM IND LTD), 10 February 1998 (1998-02-10) abstract & DATABASE WPI Section Ch, Week 199816 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A89, AN 1998-173796 ---	1
A	US 5 536 370 A (SCHERR GUENTER ET AL) 16 July 1996 (1996-07-16) cited in the application the whole document ----- -/--	1-8



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 January 2000

Date of mailing of the international search report

17/01/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Nestby, K

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Patent Application No.

T/EP 99/08265

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 97 25367 A (DYLLICK BRENZINGER RAINER ; BASF AG (DE); HETTCHER ALBERT (DE); KANT) 17 July 1997 (1997-07-17) the whole document ---	1-8
P, A	DE 197 19 059 A (BASF AG) 12 November 1998 (1998-11-12) cited in the application the whole document ---	1-8
A	US 5 693 675 A (HOLMES-FARLEY STEPHEN RANDALL ET AL) 2 December 1997 (1997-12-02) the whole document ---	1-7
A	US 5 324 787 A (PINSCHMIDT JR ROBERT K ET AL) 28 June 1994 (1994-06-28) cited in the application -----	

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 10035090	A	10-02-1998	NONE	
US 5536370	A	16-07-1996	DE 4240110 A AT 169046 T CA 2150112 A DE 59308829 D WO 9412560 A EP 0670858 A ES 2119147 T FI 952583 A JP 8503512 T	01-06-1994 15-08-1998 09-06-1994 03-09-1998 09-06-1994 13-09-1995 01-10-1998 26-05-1995 16-04-1996
WO 9725367	A	17-07-1997	DE 19600366 A DE 19621300 A AT 186932 T AU 711553 B AU 1309497 A BR 9706970 A CA 2240466 A CN 1212713 A DE 59700753 D EP 0873371 A NO 983128 A NZ 325851 A	10-07-1997 04-12-1997 15-12-1999 14-10-1999 01-08-1997 06-04-1999 17-07-1997 31-03-1999 30-12-1999 28-10-1998 07-09-1998 29-06-1999
DE 19719059	A	12-11-1998	AU 7648198 A WO 9850630 A	27-11-1998 12-11-1998
US 5693675	A	02-12-1997	US 5929184 A AT 184027 T AU 698752 B AU 2699095 A CA 2191478 A CN 1150435 A DE 69511861 D EP 0764174 A EP 0909768 A JP 10501842 T NZ 288076 A WO 9534585 A US 5917007 A US 5969090 A US 5981693 A US 5679717 A US 5618530 A US 5607669 A US 5703188 A US 5900475 A US 5919832 A US 5840766 A	27-07-1999 15-09-1999 05-11-1998 05-01-1996 21-12-1995 21-05-1997 07-10-1999 26-03-1997 21-04-1999 17-02-1998 26-08-1998 21-12-1995 29-06-1999 19-10-1999 09-11-1999 21-10-1997 08-04-1997 04-03-1997 30-12-1997 04-05-1999 06-07-1999 24-11-1998
US 5324787	A	28-06-1994	DE 4339193 A JP 6206927 A	19-05-1994 26-07-1994

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 D21H21/02 D21H17/45 D21H17/54 C08F8/00 C08G73/02  
C08J3/24

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 D21H C08F C08G C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 06, 30. April 1998 (1998-04-30) & JP 10 035090 A (SANYO CHEM IND LTD), 10. Februar 1998 (1998-02-10) Zusammenfassung & DATABASE WPI Section Ch, Week 199816 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A89, AN 1998-173796	1
A	US 5 536 370 A (SCHERR GUENTER ET AL) 16. Juli 1996 (1996-07-16) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument --- -/-	1-8



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. Januar 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

17/01/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Nestby, K

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 97 25367 A (DYLLICK BRENZINGER RAINER ;BASF AG (DE); HETTICHE ALBERT (DE); KANT) 17. Juli 1997 (1997-07-17) das ganze Dokument ---	1-8
P,A	DE 197 19 059 A (BASF AG) 12. November 1998 (1998-11-12) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1-8
A	US 5 693 675 A (HOLMES-FARLEY STEPHEN RANDALL ET AL) 2. Dezember 1997 (1997-12-02) das ganze Dokument ---	1-7
A	US 5 324 787 A (PINSCHMIDT JR ROBERT K ET AL) 28. Juni 1994 (1994-06-28) in der Anmeldung erwähnt -----	

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 10035090	A	10-02-1998	KEINE		
US 5536370	A	16-07-1996	DE	4240110 A	01-06-1994
			AT	169046 T	15-08-1998
			CA	2150112 A	09-06-1994
			DE	59308829 D	03-09-1998
			WO	9412560 A	09-06-1994
			EP	0670858 A	13-09-1995
			ES	2119147 T	01-10-1998
			FI	952583 A	26-05-1995
			JP	8503512 T	16-04-1996
WO 9725367	A	17-07-1997	DE	19600366 A	10-07-1997
			DE	19621300 A	04-12-1997
			AT	186932 T	15-12-1999
			AU	711553 B	14-10-1999
			AU	1309497 A	01-08-1997
			BR	9706970 A	06-04-1999
			CA	2240466 A	17-07-1997
			CN	1212713 A	31-03-1999
			DE	59700753 D	30-12-1999
			EP	0873371 A	28-10-1998
			NO	983128 A	07-09-1998
			NZ	325851 A	29-06-1999
DE 19719059	A	12-11-1998	AU	7648198 A	27-11-1998
			WO	9850630 A	12-11-1998
US 5693675	A	02-12-1997	US	5929184 A	27-07-1999
			AT	184027 T	15-09-1999
			AU	698752 B	05-11-1998
			AU	2699095 A	05-01-1996
			CA	2191478 A	21-12-1995
			CN	1150435 A	21-05-1997
			DE	69511861 D	07-10-1999
			EP	0764174 A	26-03-1997
			EP	0909768 A	21-04-1999
			JP	10501842 T	17-02-1998
			NZ	288076 A	26-08-1998
			WO	9534585 A	21-12-1995
			US	5917007 A	29-06-1999
			US	5969090 A	19-10-1999
			US	5981693 A	09-11-1999
			US	5679717 A	21-10-1997
			US	5618530 A	08-04-1997
			US	5607669 A	04-03-1997
			US	5703188 A	30-12-1997
			US	5900475 A	04-05-1999
			US	5919832 A	06-07-1999
			US	5840766 A	24-11-1998
US 5324787	A	28-06-1994	DE	4339193 A	19-05-1994
			JP	6206927 A	26-07-1994